

**DELLE REAZIONI
DELL'OSSIDO DI
RAME SULLE
MATERIE
ORGANICHE...**

Gioacchino Taddei



13
1878 - *Ex. Inf. Int. Parigi.*
Arguto in agra h. 1000

Sulle reazioni dell'ossido di rame

L. Martini

sulle materie organiche azotate in presenza

degli acidi ossidici.

MEMORIA

DEL PROP. GIACCHINO TURRI

Dotto di Chimica

Per. di Ges. Feb. For. 1878.



1.^a Presento una serie di esperienze, di cui i risultamenti, per quanto non sufficienti ancora a stabilire una teorica rispetto alle trasformazioni subite dall'ossido di rame sulle materie organiche azotate, sotto l'influenza di un acido ossidico, per tuttavia anche come semplice prototipo possono dar luogo a deduzioni e consideraz. di qualche utilità, sia per delle investigazioni in fatto di ossidazione, sia per la dinamica dell'azione terapeutica di varie sostanze.

2.^a Nel *Journal de Chimie Médicale* etc. (Tom. VIII, Ser. II, Mai 1862), comparve una memoria di M. Lassaigne concernente le osservazioni del medesimo fatte sulla facilità, che non poche sostanze organiche posseggono, quanto a rendere solubili negli acidi ossidici varj ossidi metallici, i quali per se soli non vi potrebbero rimaner disciolti.

Io aveva fatto rimarcare questa stessa proprietà dell'ossido rameico (CuO) nel mio pubblico corso di Farmacologia fin dal 1877; e ciò in rendendo solubile, col favore della prima caustica, l'ossido solfidrato con tanto coll'aggiunta d'aceto, e del cloro, nella fibrina, e caseina, quant'è

che nella gelatina, nel glucosio di frumento, nel siero di burro, e nell'emulsione di vari sassi oleosi: le quali osservazioni estese dipoi alla polpa cerebrale, al tessuto muscolare, alla tela cellulare ec. mi fornirono il soggetto per la predizione al mio corso di Chimica organica nell'anno 1841-42.

3.^a Lungi però da me l'idea di pretendere alla priorità di cotale osservazione, lo scopo mio si era di fissar l'attenzione su di un fatto generale, che lo riguarda come ferreo di utili applicazioni nella Chimica degli organismi; solo che mi limitai per allora a far sentire come nel sistema di elementi reattivi vengono non solo combinate, ma anche invertite le proprietà dell'ossido di rame per opera di materie organiche influenze della presenza di un'alcali, e di quello non tanto, che prima affetto di acido si manifesta assai propenso a trasmutarsi in ossi-acido, quanto anche di altre che assai manifestamente aprono tendenza alla petrolazione. E dico venir dell'ossido rameico non solo combinate, ma anche invertite le proprietà, attesochè cambiando esso il colore che gli è proprio, viene disciolto e quindi in metastasi, nei quali è per sé stesso instabile.

4.^a Se frattanto io lasciarò di avvertire, a difesa del vero, come Palassid lo occuparsi da molto tempo l'obiettivo di render più vivace e più stabile il colore dell'ossido rameico idrato, e precipitato mediante un alcali caustico, fosse pervenuto a conseguir quest' intento con aggiungervi la colla forte, o l'albumeina, non senza far rimanere al tempo stesso, che porzione di quell'ossido rimaneva disciolta dall'alcali insieme un bel color violetto: e come pure avanti di Lavoisier avesse Rose già notato, potersi, invece di tanto sostanza organica, in presenza di un alcali, sciogliere il sesquiossido di ferro lattico e non era inevitabile l'errore di l'uno che l'altro, dei quali non si è per anche apprezzata tutta l'importanza, solo perchè non si è rivolto ad essi l'attenzione di cui sono meritevoli.

5.^a Lasciando pertanto l'ossame sulle derivazioni metalliche operate per l'azione nascita da un acido ossidico, o dell'albume, o della gelatina, della destrosio, delle maccheriti ec. le ha riguardate come combinazioni analoghe ai sali doppi, ora la materia organica sarebbe ufficio di acido, e l'alcali coll'acido rammarco quello di base.

6.^a Ma poiché per ottenere i composti salubili, di che si tratta, mediante la miscela dell'acido di cui era una qualsiasi delle succedente sostanze organiche, si richiedeva sempre di fare intervenire un'altra sostanza, che a sua parte fosse delle prime ricerche sulle combinazioni che ne risultano, che il riguardarle come albuminati, fibrinati, gelatinati ec. di potassa e di acido rammarco, oltre che non era in armonia con la teoria elettro-chimica, non fosse tampoco ammissibile, avuto riguardo a ciò che quando la capacità di saturazione era debole nell'albume, ed in altre materie acide diventò ufficio d'acido, altrettanto era elevata e potente nella base costituita da potassa, o da altro alcali, rimborsata dopo da altro acido basico, quale si è il rammarco.

7.^a Quel che per fare equidario o contrappeso a un combacito così eterogeneo, io ne trovava più radicale il rimproverante, che tanto la sostanza organica quanto l'acido rammarco si costituissero in un medesimo rango, e convergessero allo stesso scopo, facendo ufficio, entrambi risolti, di corpo elettro-negativo, come l'alcali faceva quello di corpo elettro-positivo. Considero il composto risultante forse da riguardarsi piuttosto come un'allosamento di potassa; se pure non si volesse ammettere che parlasse dell'albume unendosi all'acido rammarco, e allora parlasse alla potassa, dentro luogo ad una combinazione di due sali separati, ora il primo di cui figurasse come corpo acido, ed il secondo come corpo basico { allorquando di rammarco unendosi alla potassa }.

8.^a Come potei non mi sentiva inclinato ad adottare il

« primo controllo, così non senza repugnanza lo poteva rin-
unciare il secondo, dopo che, cimentate alla reazione dell'os-
sido rameico e degli alkali suoi moltissime sostanze orga-
niche azotate, a fra loro comunemente diverse, poté vede-
re, che prese a poco identico per tutte ne era il resul-
tamento; era quindi ragionevole il supporre che questa iden-
tità d'effetto tenesse ad una qualche causa generale o co-
mune.

9.^a Le dissoluzioni dell'ossido rameico operate da un
alkali caustico sotto l'influenza di una o di altra sostanza
organica presentano un bel colore violetto, quando quest'ul-
tima (o animale o vegetale che sia) appartiene ad uno
dei materiali proteiferi; e s'è d'alcune bleu ed azzur-
ro (ma variabile e precario, specialmente per l'azione di
leggero calore) quando la sostanza organica è priva d'azo-
to come lo sono lo zucchero di canna o d'uva, la destrosio
la mannite, ed altre.

10.^a Questa differente modo di comportarsi delle due
categorie di sostanze (azotate, e non azotate) m'impugnò
ad estendere le ricerche rispetto alle prime, e fu allora
che assoggettai all'azione della potassa e dell'ossido ra-
meico sì idrati che anidri, varj prodotti ora animali ora
vegetabili, onde conoscere qual parte si attivò nella pro-
duzione del fenomeno, e qual fra i sommentovati prodotti
non avendo stil a produrlo, facessero eccezione.

I.

Sostanze organiche azotate, che, sotto l'influenza degli alcali fissi e caustici rendono l'acido di rame solubile nell'acqua in colore violetto, o in una delle sue gradazioni.

Albumina delle uova.

Detta del vitello sanguigno.

Detta del chilo, e della latta.

Detta dell'urina formante le stropi, di quelle delle ampalle prodotte da epistassi, dalle uterini ec.

Globulina del sangue.

Fibrina del sangue.

Sostanza gristuliforme delle ossa.

Detta delle cartilagini.

Detta del cordone, e dell'aponevrosi.

Gelatina e colla forte.

Pulpa cerebrale e spinale.

Detta dei nervi, e nervissima.

Uner vitreo del globo oculare (1).

Lente cristallina.

Tela cellulare animale.

Tessuto muscolare.

Detta delle membrane serose.

Detta delle membrane mucose.

Detta dermoide.

Detta della sclerotica, e degli altri involucri del globo oculare.

Muro nasale.

Detta bronchiale.

(1) Il liquore vitreo che ne emerge è debolmente ingrossato dalla quantità appena percetta di sostanza albuminosa, che si è coagulata.

II.

Sostanze organiche azotate, che sotto l'influenza degli alcali fissi e caustici, non operano la dissoluzione dell'acido di rame in colore violetto.

Urea.

Muco della urina primaria.

Materie animali estensive di urina umana.

Acido urico.

Citrato e cianocina.

Morfina.

Stronias (2).

(2) Egli è molto probabile che si compie intanto anche esattamente egualità in quantità ed in qualità, ed in tal ipotesi, indigestione, colicose, e simili si attribuiscono ai principi che restano.

Sottile delle ghiandole mallo-
 nare.
 Unore della respirazione.
 Pus, ed loro.
 Massa carnosa di vary molli-
 tati.
 Peli e capelli.
 Corna, unghie pure e unna-
 to, e unghiedi, e loro di
 molli.
 Piume e penna.
 Seta di greggia che lavata, e
 tritata.
 Lana di greggia che degrassata,
 e tritata.
 Tris dei capelli.
 Trisite membranosa dell'ala
 del pipistrello.
 Echidna, e viperina.
 Guai d'ossa, d'ostreche ec.
 Glutine di frumento, e d'altri
 cereali, loro forma e pasta.
 Detti di vary legumi, loro for-
 ma, e pasta.
 Polpa di varie semenze qual-
 cun ec.
 Lascia di birra.

11.^a Io chiamo col nome di *Aquore violetta* la dissoluzione
 dell'oscula rancida operata dagli alcali caustici merco la
 presenza di materie organiche acetate comprese nella pri-
 ma categoria. Ed al conseguimento di questa dissoluzione,
 e simultanea colorazione del liquore non fa ostacolo veru-
 na lo stile di loro scioltura, nessuna l'alterazione indivi-
 duali del processo putrefattivo e indigesto o avanzato che
 sia, nessuna le modificazioni impressovi, sia per il tratta-
 mento precedente nell'acqua bollente, sia per la coagulazio-
 ne con alcool, con acido, o con sali, sia infine per averne
 fatta previamente la dissoluzione mediante un acido, e la
 consecutiva precipitazione con acido, o viceversa.

12.^a Il colore violetto si annunzia in pari modo allor-

che le sostanze organiche impiegate ad ottenerlo rispondono naturalmente ad qualche materiale, che esercitabile anche esso di contatto affetto col rame, passa dal luogo ad un composto di colore diverso. Così a modo di esempio la materia sciolta del cuoio raschiato, e dei capelli in grana della salla, che vi si sciolgono, produce sotto l'influenza dell'acido un sulfuro di potassio o di sodio; per cui si forma contemporaneamente sulfuro di rame, che deturpa il colore violetto del composto simultaneamente prodotti. Serva però da trattenere il miscuglio per qualche giorno, onde il sulfuro rameo si depositi, e tirare passa ancora ben separato col filtro; lo che eseguito, il liquore si presenta col suo colore violetto chiaro e nitido.

14.^a Quanto poi alle proprietà di questo composto, che che è da notare prima di tutto si è, che nessuna fra le combinazioni di rame da qui conosciute, e solubili e insolubili che siano, si presenta col colore verde esso è insignificante; colore che si acquista con una scala, di cui li estremi sono segnati dal giallo, e dal violetto il più bello e magrillio, che mai si possa vedere; intanto le gradazioni intermedie ne sono il giallo-marrone, il giallo bruno di giuggiola, il rosso granato, e l'aranciato. N'è poi sempre il violetto più o meno cupo, quando il composto essendo stato preparato direttamente con ossido rameico, nel modo più sopra riferito, è poi reso chiaro mediante il riposo ed il filtra. Non si scolora e al più volge all'aranciato, quando è fatto bollire (1); s'interbidia per l'aggiunta di un eccesso d'alcool, di quale se separa in stretto contatto più o meno di materia organica, ma filtrata ritorna al suo colore primitivo. Può evaporare fino a seccatura nel vuoto quanto in contatto dell'aria, senza che soffra alterazione, sempre che vi rimanga alcun residuo in libertà dell'eccesso

(1) La molta spuma che il liquore produce non permette di seguirlo quest'operazione, se non in casi sparsi e di lunga aspettativa.

del quale poi si libera la massa residua comprimendola ed aptandola sotto l'alcol, ora di natura plastica e viscosa.

14.^a Il liquido violetto non cambia punto il suo colore per l'aggiunta dell'ammmoniaca caustica, ma è scolorito e scompaio dal cloro, come lo è dagli acidi; è precipitato dal gas solfo-bi-idrico, e dal solfo-bi-idrato d'ammmoniaca, in un processo del quale si rilasciaglie completamente (1); ed è insolubile al ferro-cloruro di potassa. Resta bensì il suo colore in azzurro sparso allorchè, per il lungo contatto coll'aria, l'alcol che ne fa parte ha potuto soprassaturarsi d'acido bi-sena-carbonico (2). Resta puro di colore allorchè si fa per esso attraversare una corrente per lungo tempo protratta del suddetto gas, meno di che perda costui la colorazione, che in seguito si fa verde, deponendo al tempo medesimo, sotto forma di mischi viscosi, più o meno di materia organica.

15.^a Pieno a poco nel modo stesso il liquido violetto si comporta, quando vi si aggiunge dell'acido bi-bi-idrico in quantità superiore a quella che ne sarebbe strettamente necessario per la neutralizzazione dell'alcol. Dal quale però se la saturazione venga operata con un acido, che sia fortemente acido, come il bi-cloro-bi-idrico, l'acido, il nitrico, e simili, il colore violetto se sparisce completamente e sull'istante, la materia organica si precipita qua-

(1) Avremo qui pure, che, per indurci della natura organica, le proprietà del composto assai singolarissima. È proprio del colore di rose (benedict) analizzato ed ottenuto per via secca) di essere solubile nel solfo-bi-idrato d'ammmoniaca. Ora, per tale effetto della presenza di questo organico, quindi ad altri costanti da seguirlo che esso si ha potuto. Una solubile variabile del composti di rose, a questo differente loro modo di comportarsi, avendo noi i medesimi di ferro-uo ed ed i propriati di materia organica diversa, è un fatto che merita di essere bene osservato che colore, questi si addogano alla ricorrenza come agli altri e nei liquori organici, ma nei casi di variabile, che in levighe suoi relativi che Troppa se.

(2) Prepara il liquido violetto con acido, bario, calcio, il cloruro ossidico, in luogo di potassa, il colore si è più durabile.

si in totalità, e il liquido stesso mostrasi tutto leggermente in verde.

16.^a Il cambiamento di colore sotto l'azione degli acidi bi-ossicarbonico e ac-bisborico (V. §. 14 e 15), ci dimostra che il composto è ben diverso da quello che era precedentemente.

Se quindi si riflette, che, sotto l'azione degli alcali caustici, le materie organiche acetate danno luogo ad una lenta e continua evoluzione di ammoniaca, egli è forza di ammettere, che anche questi alcali in stato nascente contribuisca in qualche modo alla produzione del colore violetto. La qual supposizione viene gradualmente avvalorata da ciò, che come l'ammoniaca liquida, ed un sale ammoniacale, provoca l'ossidazione del rame metallico che vi s'immerge, e ne opera la dissoluzione di mano in mano che si trasforma in ossido, così le soluzioni d'ammonia, di urea ec. fatte con una lialve di potassa caustica promuovono instancabilmente l'ossidazione del rame metallico, con che si trovano in contatto, e la simultanea soluzione dell'ossido che ne risulta.

17.^a Con questa semplice mezzo lo sono riuscito a ossidare fili e lamine di rame reso netto e ben terso, non che ad operare la dissoluzione di mano in mano che rimaneva ossidato; ed in tal modo appunto se ho potuto procurarmi direttamente, e per sintesi, nel corso di più mesi il composto di color violetto, in passando prima di giungervi per tutte le gradazioni che costituiscono la scala dei colori già indicati più sopra (V. §. 13). Non però l'ossidazione del rame, nè tampoco la consecutiva colorazione del liquido ammoniacale potassico han luogo, quando sia completamente interrotta la comunicazione fra il calceoglio delle materie e l'atmosfera atmosferica; in quella stessa guisa che non avviene la colorazione in bleu, o la formazione dell'ammoniaco cuprico, tuttavvolchè venga per simil modo costantemente impedita l'accessione all'aria lattore il

rare trovai sempre nell' ammoniac, o la cambiò con l'acido.

18.^a L'ammoniac potè da, la causa, per la quale il colore del composto in discorso diversifica tanto da quello di tutte le altre combinazioni solibili d'acido, non rimane meno misteriosa ed oscura che prima; e necessariamente si l'ammoniac che necessariamente produceva sotto l'azione degli acidi caustici, basta a renderci conto dell'oscillazione del rosso e sua simultanea dissoluzione, non si spiega d'altronde come, e perchè il colore ne sia il violetto anziché il bleu, o quella che è propria e comune alle combinazioni dell'acido ossidato. Non posso ripetere questa differenza di colore da un passo di refrangenza, per quanto si sappia che le materie organiche perdono della proprietà d'indurre nell'acido ossidato del potere refrangente del liquido; e se qualche aggiunto o non o più sostanza organiche annesse ad una soluzione d'acido rimane nell'ammoniac, il colore non ne cambia, ma rimane quale esso era: del pari che non ne cambia quando in luogo di sostanze organiche vi si aggiunge potassa o soda, kaffee e simili. Ma ora in questo ultimo caso il materiale, in cui l'acido ha potuto evolvere l'azione sua decomponente, come resta nell'altro l'agente allo ad aggrappare, coagulare, o scaglier la materia organica.

19.^a Al contrario il colore bleu dell'ammoniac caustico si cambia più o meno tosto in violetto, allorchè materie organiche anesse ed acidi dissolubili intervengono insieme, o si trovano in presenza l'uno dell'altro: nel qual caso spesso, se il cambiamento di colore non si effettua nell'istante medesimo, in cui vengono a toccare le materie medesime, ciò è perchè l'acido stesso deve prima colla sua prevalente affinità metter fuori d'azione o spogliare l'ammoniac.

20.^a Le dissoluzioni dell'acido ranico spinte per l'azione rimessa d'un acido caustico e d'un o d'altra materia

organica sciolta (liquore violetto) rimangono completamente scolorite dallo zolfo metallico con copioso sviluppo d'idrogeno gasoso; non altrimenti che rimane per lo stesso metallo scolorita una dissoluzione d'ossido di rame nell'acconica, specialmente se questa venga dal contatto dell'ossigeno atmosferico.

21.^a Anche il rame metallico, e soprattutto quando sia in stato di massima divisione, opera in tal senso una parziale decolorazione del liquore violetto, volgendolo il colore al fior di porco, al rosso grassetto languido, o al rosso fulvo, mentre la decolorazione operata dallo stesso rame (1) nel caso della cupra ammoniacale è completa, semprechè l'insieme della materia in reazione venga sottratto interamente dall'influenza dell'ossigeno atmosferico.

Egli è quindi ben singolare che quell'istesso mezzo (il rame metallico) che, merco la presenza dell'ossigeno atmosferico, induce il color fulvo fino all'aranciate o al violetto in una soluzione di potassa caustica, contenente una qualche sostanza organica sciolta (V. §. 16, 17), quello stesso mezzo, ripeto, ne indebolisce e smorza il colore laddove l'ossigeno dell'aria non possa avere scampo.

22.^a Ho decomposto il liquore violetto preparato con albume, ossido rameico, e potassa caustica, versando su di esso un tal solubile ora di barite, ora di stronziana o di calcare, fino alla total coagulazione del precipitato. Il liquido filtrato si presenta con lo stesso color violetto (tranne l'essere meno intenso) che possedeva prima della decomposizione; ed il precipitato rimasto sul filtro ritiene più o meno il colore violaceo anche nel seccarsi, sebbene ne possa essere spogliato per mezzo di ripetute lavature acquose.

23.^a Egli è frattanto evidente, che se il colore violetto nel composto persiste, ad onta di averne rimosso la potas-

(1) Ossido di rame polverizzato e ripulito mediante lo stesso, se ne ha l'effetto più presto che nel rame in lamina.

za, quando per la decomposizione indotta quest' alcool è stato chiamato ad altra combinazione, che è perchè le nuove basi barite, calce, stronziana incontrano la materia organica, che ha già subito le metamorfosi necessarie, per assumere con essa quel medesimo stato di combinazione chimica, in che si trovava previously la potassa.

Ma perchè operando la decomposizione del liquore violetto con sali di barite, di calce, e di stronziana non fossi per temere che costoro no' siano ad un'altro alcool, così per evitare l'obiezione ed il sospetto che la presenza, o l'azione costante di una base alcalina, fosse sufficiente indispensabile a manifestar il composto nello sua primitiva indole, dotato dell'istesso colore e delle altre sue caratteristiche, ho feci ricorso all'esperienza che segue.

21.^a Ho operato la decomposizione del liquore violetto con un eccesso di tri-ossido-solfato di magnesio, o d'altro sale acuto solubile di calce base; ed ho pure in questo caso ottenuto un liquido di un bel colore scarlatto, che separato dalla magnesio precipitata (1) non solo restituiva la loro istanti il color scarlatto alla carta di tornasole permanentemente arrossata dagli acidi, ma volle riacquistar rosso o al giallo dopo il colore della carta di curcuma.

Il liquore scarlatto per tal modo ottenuto s'interbida in capo a poche ore (2) e depone leggera quantità di magnesia sotto l'aspetto di massa gelatinosa della quale separata per mezzo della filtrazione si annunzia con lo stesso colore che prima. Allora il liquore non più si altera stando in contatto dell'aria per più giorni di seguito, e non lascia di manifestare reazione alcuna alla carta come per lo avanti. Solo torna a interbidersi alcun poco dopo aver provato il colore dell'ebollizione, ma filtrato torna ad annun-

(1) Questa terra scarlatta sul filtro si spoglia facilmente del color scarlatto con le lavate in acqua distilla, e la porzione anche spontaneamente per la semplice evaporatione all'aria, prendendo una tinta coloriscente, e restituisce il color dell'acqua madre.

(2) L'interbimento brevissimo della superficie, e piccolo strato per strato fino al fondo.

ne i primitivi suoi caratteri. Ne cambia bensì il colore dopo lunga esposizione all'aria, passando dal violetto al biancastro, e ciò non per effetto dell'evaporazione, ma per quella piuttosto di lenta decomposizione, per cui separandosi e depositandosi la magnesia, ne rimane indebolita e perde che annullata la reazione alcalina. N'è poi distrutta interamente, e sull'istante, il color violetto dall'acetato d'affonina, dall'acetato neutro di piombo, non che da altri sali non avendo un'alcuni per loro coesistenza.

21.^a Quale ora esser possa la ragione, per la quale il liquore violetto mantiene la reazione sua alcalina, dopo che la totalità della potassa o di altro alcali n'è stata tolta ed esclusa per l'eccesso del tale magnesiaco impiegato nella precipitazione? Quale parimente la ragione, per cui lo stesso colore violetto rimane indelebile persino tuttavia nel liquore, al cospetto della disperazione e totale rimozione dell'alcali? Evidre tale risultato, periti si possono rispondere, avere di già la materia organica soggiacuta a tali modificazioni e cambiamenti, sotto l'influenza degli acidi casuali, da essersi trasformata in corpo dotato delle proprietà di un vero acido, e come tale, essere entrata in combinazione con le basi sufficienti per formare dei composti salini in proporzioni definite; aver la magnesia variegata la base alcalina, per farne emergere un nuovo composto solubile (1) e costituito dalle stesse acide della materia organica decomposta; in una parola esser le materie costituite suscettibili di metamorfosi tali, sotto l'influenza degli acidi casuali, da formare uno o più acidi, i quali comunque possano essere differenti fra loro, per tuttavia possedere in comune la proprietà di rendere solubile l'ossido rameico, e di formar con esso dei composti di color violetto.

(1) Lavoisier, che ha tentato di ottenere per via umida il composto di color violetto a base di magnesia (abbondanza di acqua e magnesia) ha ottenuto di colore: in tale questa base, ma non hanno un composto stabile, come lo ha chi per la doppia decomposizione, e dunque dei risultati delati più sopra (V. § 24.).



